

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-299568

(43)Date of publication of application : 10.11.1998

(51)Int.Cl.

F02F 1/00

C22C 29/14

C22C 32/00

C23C 4/06

(21)Application number : 09-113247

(71)Applicant : SHIP & OCEAN ZAIDAN  
TOCALO CO LTD  
NIIGATA ENG CO LTD

(22)Date of filing : 30.04.1997

(72)Inventor : KAZAMA AKIHITO  
YAGUCHI KEIICHI  
KUROKI NOBUYUKI

## (54) CYLINDER LINER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cylinder liner having high wear resistance and high corrosion resistance even under a high temperature large load condition with excellent productivity.

SOLUTION: In a slide part of this cylinder linear, cermet composed of Co-Cr alloy or Ni-Cr alloy containing boride and Mo is flame sprayed. Here, a composition of a flames sprayed layer formed in this slide part is preferable Co-Cr alloy or Ni-Cr alloy containing 20 to 80 wt.% boride and the remainder of 10 to 60 wt.% Mo. This flame sprayed layer is molded by a high speed gas flame spraying method, and its porosity is desirably 0.2 to 10%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3547583

[Date of registration] 23.04.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-299568

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

|                           |      |                  |            |
|---------------------------|------|------------------|------------|
| (51) Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号 | F I              |            |
| F 0 2 F 1/00              |      | F 0 2 F 1/00     | R          |
| C 2 2 C 29/14             |      | C 2 2 C 29/14    |            |
| 32/00                     |      | 32/00            | P          |
|                           |      |                  | N          |
| C 2 3 C 4/06              |      | C 2 3 C 4/06     |            |
|                           |      | 審査請求 未請求 請求項の数 3 | OL (全 6 頁) |

(21) 出願番号 特願平9-113247

(22) 出願日 平成9年(1997)4月30日

(71) 出願人 591118041

財団法人シップ・アンド・オーシャン財団  
東京都港区虎ノ門1丁目15番16号

(71) 出願人 000109875

トーカロ株式会社  
兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号

(71) 出願人 000003931

株式会社新潟鉄工所  
東京都大田区蒲田本町一丁目10番1号

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリンダーライナー

(57) 【要約】

【課題】 高温高負荷条件下でも高い耐摩耗性及び耐食性を有し、かつ生産性にも優れたシリンダーライナーを得る。

【解決手段】 本発明のシリンダーライナーは、その摺動部に、硼化物及びMoを含有するCo-Cr合金もしくはNi-Cr合金からなるサーメットを溶射したことを特徴としている。ここで、前記摺動部に形成された溶射層の組成は、硼化物が20～80wt%、残りがMoを10～60wt%含むCo-Cr合金もしくはNi-Cr合金であることが望ましい。また、前記溶射層は、高速ガスフレイム溶射法により成膜され、かつその気孔率が0.2%～10%であることが望ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関のシリンダーライナーであって、その摺動部に、硼化物及びMoを含有するCo-Cr合金もしくはNi-Cr合金からなるサーメットを溶射したことを特徴とするシリンダーライナー。

【請求項2】 前記摺動部に形成された溶射層の組成は、硼化物が20～80wt%、残りがMoを10～60wt%含むCo-Cr合金もしくはNi-Cr合金であることを特徴とする請求項1に記載のシリンダーライナー。

【請求項3】 前記溶射層が高速ガスフレーム溶射法により成膜され、かつその気孔率が0.2%～1.0%であることを特徴とする請求項1または2記載のシリンダーライナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐摩耗性及び耐食性を有する内燃機関のシリンダーライナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、海上輸送に対する高速化の要求が強まり、新しい船形の開発や搭載機器を含む船体の軽量化が必要とされ、中でも、特に主内燃機関の軽量化・高出力化が求められている。高出力化を実現するためには、従来と比較して多量の燃料を燃やす必要があるが、その結果、主内燃機関燃焼室周辺の部品については、最高圧力の上昇や部品の温度上昇が生じ、従来の部品仕様では亀裂や摩耗が懸念される。そこで、主要部品であるシリンダーライナー、ピストン、シリンダヘッドについて、耐久性及び信頼性を向上させるための検討が行われている。

【0003】このうち、シリンダーライナーにおける対策としては、肉厚の増加が最も容易な方法であるが、寸法及び重量が増加するため、もう一つの目的である軽量化を損なう。そこで、現状の片状黒鉛鑄鉄一本品に対し、遠心鑄造法により外面を高強度の球状黒鉛鑄鉄としたバイメタルの採用が検討され、強度的には良好な結果を得ている。

【0004】しかしながら、バイメタルの内面側に、現状のシリンダーライナー内周面に広く使用される窒化处理された片状黒鉛鑄鉄が用いられているため、耐摩耗性については、要求されるレベルに達していない。また、軽量化についても、シリンダーライナー全体が鑄鉄製であるため、現状と同程度に留まっている。

【0005】これに対し、シリンダーライナー内周面を耐摩耗材で被覆して耐摩耗性を付与することにより、基材に鑄鉄より軽量かつ高強度な材質を使用可能とし、耐摩耗性向上と軽量化とを両立させる考え方がある。従来、この耐摩耗材被覆法には、大別して、クロムメッキやニッケル複合メッキなどのメッキにより耐摩耗材を被覆する方法と、モリブデン溶射や各種成分の混合溶射に

より耐摩耗材を被覆する方法とがある。

【0006】メッキにより耐摩耗材を被覆する方法は、特開平4-221100号や特公平3-35508号等に開示されている。これらメッキ皮膜は硬度が高く、低負荷の条件下ではメッキ皮膜自体の摩耗、摺動相手材の摩耗の双方とも少なく、優れた耐摩耗性を示すものであるが、保油性に乏しく、高温高負荷条件下では、摺動中に焼き付きを起こしやすいという問題がある。

【0007】また、溶射によって耐摩耗材を被覆する方法には、従来より以下のようなものが開示されている。

1) 特公平2-17621号に開示される、ライナー表面に高炭素フェロクロムと高炭素鋼の混合溶射を行う製造方法。

2) 特公平2-35026号に開示される、Ni基自溶合金と酸化クロムとからなる耐摩耗摺動表面層。

3) 実公平1-7721号に開示される、鑄鉄製ライナー本体内部に、Ni-CrもしくはCoが混合された60～90wt%のクロムカーバイドをプラズマ溶射してなるシリンダーライナー。

【0008】しかしながら、上記の従来技術には、それぞれ以下に示すような問題点があるため、シリンダーライナーに広く普及するに至っていない。すなわち、1) は、シリンダーライナーの摺動部材に適用するには耐摩耗性が不十分で、燃料によっては耐食性にも問題が残る。2) は、それ自体の耐摩耗性、耐食性には優れるが、摺動相手材が硬質Crメッキや鑄鉄等の金属部材の場合、相手材の摩耗損傷が大きく、機関全体の寿命が低下する。3) においても、2)と同様に相手材の摩耗が大きく、実用上問題が残る。

【0009】一方、特開平1-230760号に開示される摺動部材のように、減圧プラズマ法にて被膜形成を行った場合には、高温高負荷条件下でも良好な耐摩耗性を示すと予想される。しかしながら、減圧プラズマ法による被膜形成は、寸法や形状が制限され、かつ高コストで生産性も低いため、船用シリンダーライナーに対しては不適當である。

## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、高温高負荷条件下でも高い耐摩耗性及び耐食性を有し、かつ生産性にも優れたシリンダーライナーの提供をその目的としている。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】上記の目的達成のため、本発明では以下に示す手段を採用した。すなわち、本発明のシリンダーライナーは、その摺動部に、硼化物及びMoを含有するCo-Cr合金もしくはNi-Cr合金からなるサーメットを溶射したことを特徴としている。

【0012】ここで、前記摺動部に形成された溶射層の組成は、硼化物が20～80wt%、残りがMoを10～60wt%含むCo-Cr合金もしくはNi-Cr合

金であることが望ましい。

【0013】また、前記溶射層は、高速ガスフレイム溶射法により成膜され、かつその気孔率が0.2%~10%であることが望ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明者らは、硼化物が有する高い硬度と高温下での潤滑特性に着目し、この硼化物と、潤滑油供給環境下で高いスカuffing性を有するMo合金とのサーメットの溶射により、摩擦係数が小さく耐摩耗性に優れたシリンダーライナーが得られると考え、本発明を達成するに至った。すなわち、硼化物の配合比、合金中のMo含有量、溶射方法等を変化させて熱衝撃試験、摩耗試験等を行った結果、シリンダーライナーに、耐熱衝撃性、耐摩耗性及び耐食性に優れた皮膜を形成し得る溶射物の組成及び溶射方法を見出した。以下、図面に基づき、本発明の具体的な実施の形態について説明する。

【0015】本発明のシリンダーライナーでは、その摺動部に、硼化物及びMoを含有するCo-Cr合金もしくはNi-Cr合金からなるサーメットを、高速ガスフレイム溶射法（以下、HVOFと称する。）により溶射してなる皮膜（溶射層）が形成されている。

【0016】ここで、上記サーメットにおける硼化物の含有量は、20~80wt%とすることが望ましい。硼化物の含有量を20wt%以上とする理由は、硼化物が20wt%未満となると、硼化物の特性を発揮できず、耐摩耗性が劣化するばかりでなく、高硬度の硼化物が合金中に疎に分布する組織となり、相手材を損傷させる原因となるためである。一方、硼化物の含有量を80wt%以下とする理由は、硼化物が80wt%を超えると、30 韌性に乏しくなって耐熱衝撃性が低下し、その結果、長期間熱サイクルに曝された場合、皮膜に熱疲労によるクラックやチッピング等が発生する恐れがあるためである。

【0017】また、本発明に係る硼化物とのサーメットを構成する合金としては、Moを10~60wt%含むCo-CrもしくはNi-Cr合金が望ましい。Mo含有量が耐摩耗性に及ぼす影響を図1に示す。図1は、円盤速度1.58m/s、最終荷重21.15kgf、摺動距離100m、摺動相手材S45C鋼材とした条件下で、Ni-CrあるいはCo-Cr合金のMo含有量を変化させた場合の、大越式摩耗試験機による磨耗性試験結果である。

【0018】図1から、Mo含有量が10wt%未満の合金では、Moの持つ潤滑特性が十分に得られず、耐摩耗性を必要とするサーメットの合金成分としては、性能上不十分であることがわかる。そこで、本発明では、合金中のMo含有量を10wt%以上としている。一方、合金中のMo含有量を60wt%以下とする理由は、Mo含有量が60wt%を超えると、韌性が低下してサー

メットにおけるバインダーとしては強度的に不足し、耐摩耗性、耐熱衝撃性が劣化するためである。また、Co-CrやNi-CrとMoとを合金化する目的は、合金化により、皮膜の強度及び耐酸化性、耐食性が向上するためである。

【0019】一方、硼化物サーメット皮膜の場合、減圧プラズマ溶射法で良好な皮膜が成膜できることは従来より知られているが、高コストで生産性が低く、かつ寸法形状に対する制限が多い等の理由から、シリンダーライナーへの適用は実用的ではない。そこで、本発明者らは、大気中で溶射を行うことを検討した結果、HVOFによる溶射方法を採用した。HVOFでは、炭化水素系の燃料を熱源として使用するため、溶射粒子の被加熱温度が3000℃以下に抑えられ、かつ溶射粒子の飛行速度が高速であるため、火炎中への暴露時間も極めて短い。従って、他の大気中溶射方法では分解、酸化が発生し健全な皮膜が形成できない硼化物を、緻密で強固な皮膜として成膜することができる。

【0020】また、皮膜における気孔率は、0.2%から10%とすることが望ましい。皮膜の気孔率を0.2%以上とする理由は、気孔率が0.2%未満だと組織的に潤滑油を保持することが困難となり、潤滑油の保持を表面粗度等の性状に拠らざる得ず、その結果、設計上の自由度が損なわれるばかりでなく、摩耗により性能が劣化するためである。一方、皮膜の気孔率を10%以下とする理由は、気孔率が10%を超えると、溶射された粒子の粒子間結合が不十分となって耐摩耗性が著しく劣化し、特に、その摩耗形態が、構成粒子の脱落という形態をとりやすくなる結果、摩耗粉が通常の摩耗に比べ相対的に大きくなり、アブレッシブ摩耗を併発するためである。

【0021】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の効果について説明する。

実施例1：熱衝撃試験

実施例の一形態として、Moを含有する代表的なCo-Cr合金（商品名Tribaloy、組成比：Co47.52%、Cr17.5%、Mo28.5%、Si3.4%、C0.08%、残部Ni及びFe）と硼化物であるZrB<sub>2</sub>とを表1に示す所定の割合で混合した混合粉末を、HVOFにより鑄鉄の母材上に溶射して厚さ200μmの皮膜を形成し、試験材を作製した。なお、表1中のB、C、D、E、F、G及びHが本発明に基づく試験材（発明材）である。また、図2に、代表的な発明材Bの光学顕微鏡による断面組織写真を示す。

【0022】一方、表1中の試験材A、I及びJは比較材である。比較材Aは、Moを含有するCo-Cr合金の含有量が本発明の範囲を外れて多いもの、比較材Iは、Moを含有するCo-Cr合金の含有量が本発明の範囲を外れて少ないものである。また、比較材Jは、従

来材として、表1に示す組成を有する溶射材を、大気プラズマ溶射法（APS）により鉄の母材上に溶射し、厚さ200 $\mu$ mの皮膜を形成したものである。

\*【0023】

【表1】

| 試験材 |   | ZrB <sub>2</sub> (wt%) | Tribaloy(wt%) | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%) | Mo(wt%) | 溶射法  |
|-----|---|------------------------|---------------|--------------------------------------|---------|------|
| 比較材 | A | 10                     | 90            | —                                    | —       | HVOF |
| 発明材 | B | 20                     | 80            | —                                    | —       | HVOF |
|     | C | 30                     | 70            | —                                    | —       | HVOF |
|     | D | 40                     | 60            | —                                    | —       | HVOF |
|     | E | 50                     | 50            | —                                    | —       | HVOF |
|     | F | 60                     | 40            | —                                    | —       | HVOF |
|     | G | 70                     | 30            | —                                    | —       | HVOF |
|     | H | 80                     | 20            | —                                    | —       | HVOF |
| 比較材 | I | 90                     | 10            | —                                    | —       | HVOF |
|     | J | —                      | —             | 50                                   | 50      | APS  |

【0024】次に、これら試験材を用いて熱衝撃性を熱衝撃試験により評価した。試験片は50mm×50mm、厚さ10mmとし、熱衝撃試験は、試験片を所定温度（400℃～50℃毎に650℃まで）に保った炉に挿入し、30分後水中へ挿入して急冷する操作を、各温※

※度毎に10回行い、試験片の外観及び断面におけるクラック及び剥離の有無を調べるにより行った。その結果を表2に示す。

【0025】

【表2】

| 試験材 |                           |    | 試験温度 |    |      |    |      |    |      |    |      |    |      |
|-----|---------------------------|----|------|----|------|----|------|----|------|----|------|----|------|
|     |                           |    | 400℃ |    | 450℃ |    | 500℃ |    | 550℃ |    | 600℃ |    | 650℃ |
| 名称  | ZrB <sub>2</sub> 含有量(wt%) |    | クラック | 剥離 | クラック | 剥離 | クラック | 剥離 | クラック | 剥離 | クラック | 剥離 |      |
| 比較材 | A                         | 10 | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | 母材割れ |
| 発明材 | B                         | 20 | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | 母材割れ |
|     | C                         | 30 | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | 母材割れ |
|     | D                         | 40 | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | 母材割れ |
|     | E                         | 50 | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | 母材割れ |
|     | F                         | 60 | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | 母材割れ |
|     | G                         | 70 | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | 母材割れ |
|     | H                         | 80 | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | 母材割れ |
|     | I                         | 90 | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | 母材割れ |
| 比較材 | J                         | 90 | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ×    | —  | —    |
|     |                           | —  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ○  | ○    | ×  | —    | —  | —    |

【0026】表2から、発明材の皮膜は比較材に比べ熱衝撃性が高いことが分かる。すなわち、発明材の皮膜は、母材の鋳物が熱衝撃で割れる650℃まで、クラックも剥離も生じなかったのに対し、比較材Jでは、550℃で剥離が生じた。また、断面組織を観察した結果、比較材Jでは、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層とMo層の密着性が弱いため、これら層間での剥離を生じていることが確認された。一方、比較材Iでは600℃でクラックを生じた。これは、硼化物が80wt%を超えると、皮膜の靱性が乏しくなって耐熱衝撃性が低下し、その結果、熱サイクルへの暴露に起因する熱疲労により、クラックやチッピングが生じることを示している。

【0027】実施例2：往復動摩耗試験

次に、本発明と従来技術との耐摩耗性の比較のため、実施例1に用いたものと同一の試験材A～Jに、新たに比較材として試験材Kを加え、これらをプレート側試験片とした往復動摩耗試験機による摩耗試験を行った。こ

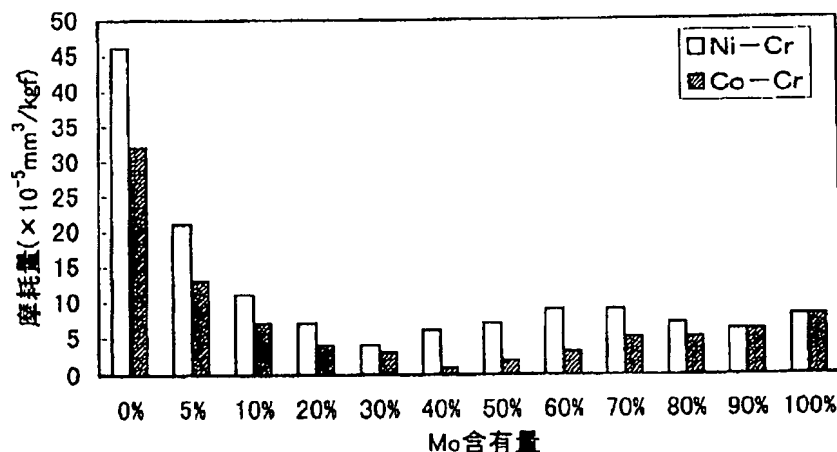
で、プレート側試験片は100mm×14mm、厚さ10mmとし、相手材として、ピストンリングとして広く用いられるクロムメッキ処理された鋼材製の直径8mmピンを用いた。また、潤滑油には、JIS K2215相当油を用いた。なお、試験材Kとは、本発明材との比較のため、鉄の表面に、従来より摺動面の耐摩耗性を向上させる目的で広く用いられている窒化処理を行ったものである。

【0028】試験は、スカuffing防止のため荷重5kgf、摺動速度0.17m/s、油滴下量8.5cc/hで10分間のならし運転を行った後、荷重70kgf、摺動ストローク100mm、摺動速度1.5m/s、摺動距離18000m、油滴下量8.5cc/hの条件で行った。その結果を図3に示す。図3中、「プレート材摩耗量」とは、試験材における試験前後の試験部断面積変化量であり、「ピン材摩耗量」とは、相手材における試験前後の試験部断面積変化量である。

【0029】図3から、発明材B、C、D、E、F、G、Hは、従来技術である比較材J、Kに比べ試験材の摩耗量及び摺動相手材の摩耗量の双方とも少なく、極めて良好な耐摩耗性を示すことがわかる。一方、比較材A及び比較材Iは、試験材の摩耗量及び摺動相手材の摩耗量の双方において、比較材J、Kと大差がない。これは、硼化物が20wt%未満では、硼化物の特性を発揮できず、耐摩耗性に劣るばかりでなく、高硬度の硼化物が合金中に疎に分布する組織となって相手材を損傷させること、また、硼化物が80wt%を越えると、溶射皮膜の靱性が乏しくなり、硼化物が脱落して耐摩耗性が劣化することを示している。

【0030】実施例3：気孔率と凝着摩耗の関係  
次に、鋳鉄基材上に、気孔率を0～18%に変化させた、 $ZrB_2$ 50wt%、Tribaloy50wt%の組成を有する厚さ200 $\mu$ mの皮膜をHVOFにより形成し、これをチップ側試験材として、チップオンディスク試験機による凝着摩耗試験（荷重24kgf、ディスク回転速度320rpm）を行った。ここで、チップ側試験材の形状は16mm×12mm、厚さ5mmとし、相手材には、材質FCD450製の、直径139、厚さ7mmのディスクを用いた。また、潤滑油には、JIS K2215相当油を用いた。なお、気孔率0%の試験材は、溶射後の試験材をHIPすることにより作製した。その結果を図4に示す。図4中、「凝着までの時間」とは、油滴下を停止してから、摩擦が急激に増加するまでの時間を示し、「摩耗量」は、溶射されたチップ\*

【図1】



\* 試験材の試験前後の体積変化量を示している。

【0031】図4から、本発明の範囲（気孔率0.2%～10%）では、凝着までの時間が長いこと保油性に優れ、また、耐摩耗性も極めて良好であることがわかる。一方、気孔率が0.2%未満では、摩耗量は少ないが短時間で凝着が生じやすくなっており、このことから、本発明の範囲を外れて気孔率が小さいと潤滑油保持能力が低下することがわかる。また、気孔率が10%を越えると摩耗量が増加し、かつ短時間で凝着が生じており、このことから、本発明の範囲を外れて気孔率が大きくなると耐摩耗性が低下することがわかる。

【0032】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、内燃機関のシリンダーライナーの摺動面において従来不十分であった、高温高負荷条件下における耐摩耗性、耐食性を大幅に向上できるため、シリンダーライナーの寿命及び信頼性が大きく高められる。

【図面の簡単な説明】

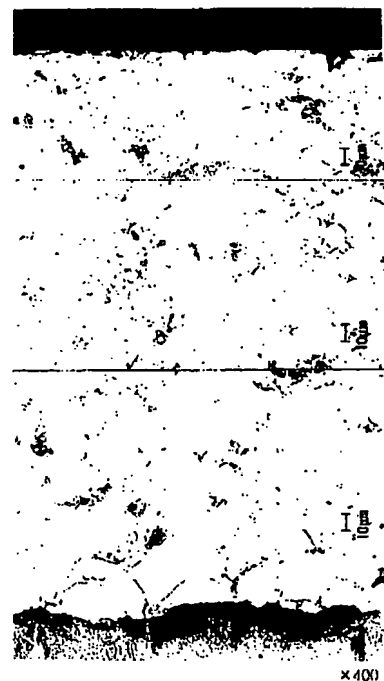
【図1】 Mo含有量が耐摩耗性に及ぼす影響を説明したグラフである。

【図2】 本発明の一実施例における溶射皮膜の断面を示す顕微鏡写真である。

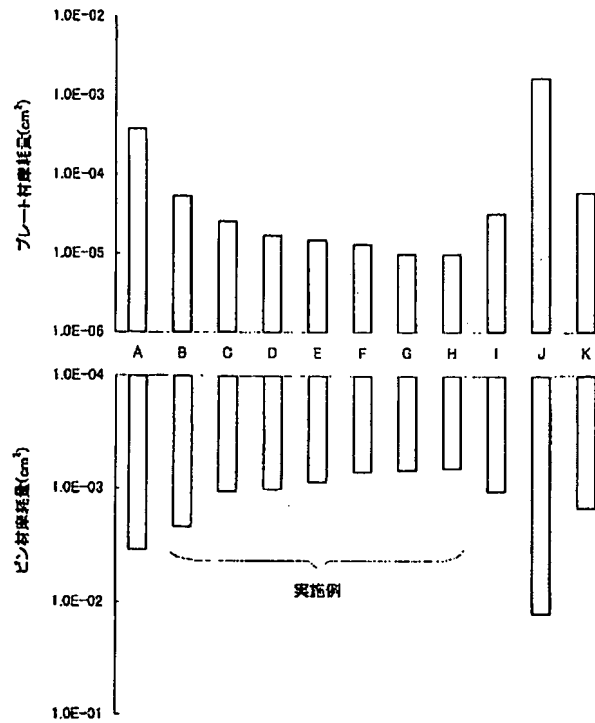
【図3】 本発明の一実施例と従来技術との耐摩耗性比較のための往復動摩耗試験試験の結果を示すグラフである。

【図4】 本発明の一実施例において気孔率が耐摩耗性に及ぼす影響を示すグラフである。

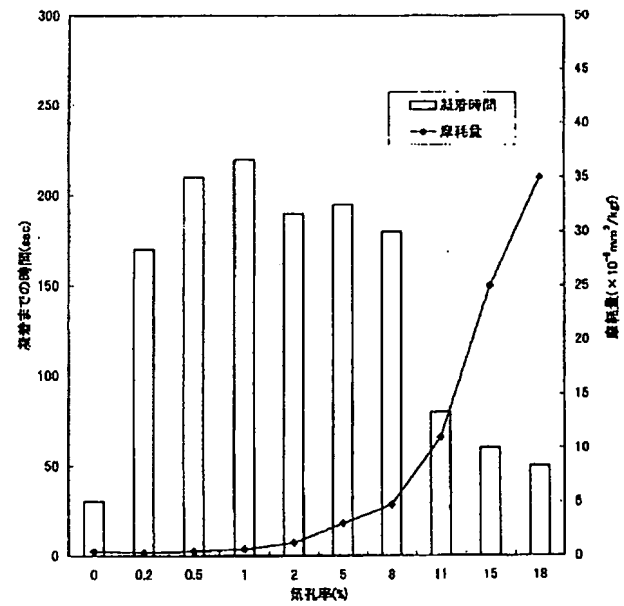
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 風間 明仁

東京都大田区蒲田本町一丁目10番1号 株  
式会社新潟鉄工所内

(72)発明者 矢口 敬一

東京都大田区蒲田本町一丁目10番1号 株  
式会社新潟鉄工所内

(72)発明者 黒木 信之

千葉県船橋市行田1丁目1番1号 トーカ  
ロ株式会社東京工場内